ЦЕНТРАЛЬНЫЙ ИНСТИТУТ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ГОСУДАРСТВЕННОГО КОМИТЕТА ПО ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ПРИ ГОСПЛАНЕ СССР

*А. И. ЖУШМАН*

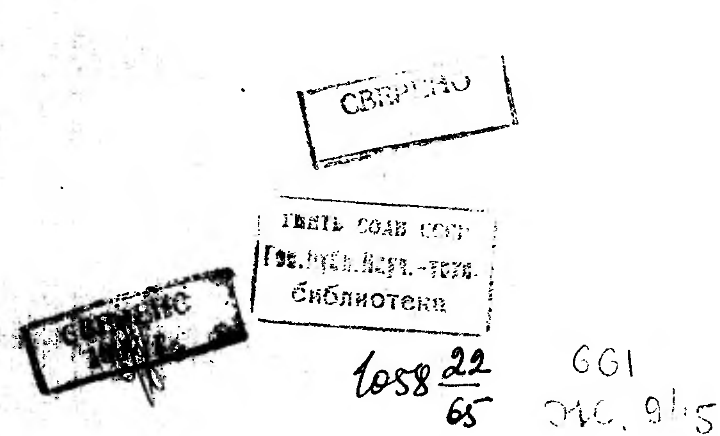
# ПРОИЗВОДСТВО И ПРИМЕНЕНИЕ ГЛЮТАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ГЛЮТАМАТА НАТРИЯ

Москва — 1965

УДК 664.1/2.004.8 : 547.466.6

*В обзоре описаны новейшие достижения в области химии и технологии получения глютаминовой кислоты и глютамата натрия. Показаны схемы выработки этих продуктов из различных видов сырья: кукурузного глютена, пшеничной клейковины, мелассы, уваренных сепарационных щелоков и паточной барды. Сопоставляется эффективность работы заводов по разным технологическим схемам.*

*Обзор рассчитан на специалистов сахарной, крахмало-паточной, а также спиртовой и других отраслей пищевой промышленности.*



## ОБРАЗОВАНИЕ И ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ГЛЮТАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Среди большого числа аминокислот, встречающихся в растительном и животном мире, глютаминовая кислота (α-аминоглутаровая) занимает одно из важнейших мест.

Глютаминовая кислота и ее амид глютамин широко распространены в природе, являются составными частями белков и внутриклеточного вещества растительных и животных организмов и играют активную роль в обмене веществ.

Впервые глютаминовая кислота была выделена из сернокислотного гидролизата пшеничной клейковины (глютена) К. Г. Риттхаузеном, установившим ее эмпирическую формулу.

Всестороннему изучению физико-химических свойств и поискам рациональных способов приготовления глютаминовой кислоты положено начало японскими исследователями. К. Икеда установил, что способность некоторых морских водорослей улучшать вкусовые качества пищи обусловлена присутствием в них мононатриевой соли глютаминовой кислоты (глютамата натрия). К. Икеда и С. Сузуки (Япония) запатентовали способ получения и применения нового вкусового вещества. В дальнейшем под руководством К. Икеда были разработаны методы и начато промышленное производство глютамата натрия.

В странах Европы широкое производство этого вкусового препарата было начато только после второй мировой войны, в Китае и США — значительно раньше.

Выявление терапевтического действия глютаминовой кислоты и ее роли в обмене веществ началось, в основном, только в послевоенный период. В настоящее время глютаминовая кислота и ее кальциевая и магниевая соли общепризнаны, как эффективные средства, применяющиеся при лечении ряда тяжелых заболеваний нервной системы.

Основными источниками промышленного получения глютаминовой кислоты и ее производных являются белки или азотистые соединения растительного происхождения.

Исходными веществами для синтеза аминокислот зелеными растениями, содержащими хлорофилл, являются неорганические азотистые вещества (аммиак, нитраты) и углекислый газ воздуха — источник углерода. Прежде чем прореагировать с веществами углеводного характера, нитраты подвергаются восстановлению до нитритов, затем гипонитрита, гидроксиламина и аммиака. Растения не накапливают свободный аммиак, а сразу используют его для синтеза аминокислот, белков и амидов.

Синтез азотистых соединений растениями может проходить с использованием не только аммиака, но и гидроксиламина.

Углеродную часть аминокислот растения синтезируют из углекислого газа воздуха, и конечным продуктом этого синтеза являются кетокислоты. В частности, для синтеза глютаминовой кислоты растения используют $\alpha$-кетоглутаровую кислоту. Образование глютаминовой кислоты происходит в результате восстановительного аминирования кетокислоты:

$$HOOC-CH_2-CH_2-CO-COOH+NH_3+2H\rightarrow$$
$$\rightarrow HOOC-CH_2-CH_2-CH(NH_2)-COOH+H_2O.$$

Эту реакцию катализирует глютаминодегидрогеназа. Наряду с глютаминовой кислотой в растительных организмах образуются еще две аминокислоты: аспарагиновая и аланин. Как указывает В. Л. Кретович (СССР), эти три соединения (первичные аминокислоты) используются растительными и животными организмами для синтеза многих азотистых соединений.

В отличие от животных, растения способны синтезировать все входящие в состав белков аминокислоты, в том числе и «незаменимые»*: триптофан, фенилаланин, метионин, лизин, валин, треонин, изолейцин и лейцин.

Многие аминокислоты в значительных количествах входят в состав белковых гидролизатов, маточных растворов, образующихся в производстве после выделения из гидролизатов глютаминовой кислоты. Поэтому маточные растворы могут быть использованы для выделения ряда аминокислот или для приготовления вкусовых приправ и ценных кормовых добавок.

---

* «Незаменимые» аминокислоты — не синтезируемые в организме животных.

## Физико-химические свойства глютаминовой кислоты

Глютаминовая кислота (α-аминоглутаровая) относится к моноаминодикарбоновым кислотам и имеет следующую структурную формулу

$$
\begin{array}{ccccccccc}
 & & O & & H & & H & & H & & O \\
 & & \| & & | & & | & & | & & \| \\
HO & - & C & - & C & - & C & - & C & - & C & - OH. \\
 & & & & | & & | & & | & & \\
 & & & & H & & H & & NH_2 & &
\end{array}
$$

Молекулярный вес глютаминовой кислоты 147, 13; содержание азота—9,51%. Она имеет асимметричный атом углерода (α-углеродный атом), поэтому является оптически активным веществом и может существовать в двух формах: *L*-форма вращает плоскость поляризованного света вправо, *D*-форма—влево. Растительные и животные белки содержат глютаминовую кислоту в *L*-форме*. *D*-глютаминовая кислота в природе встречается редко.

Свободная кислота образует белые, чистые, сверкающие в результате отражения и преломления света, кристаллы тетраэдрической и октаэдрической формы, а иногда — небольшие блестящие пластинки.

В литературе приводят различные данные о температуре плавления глютаминовой кислоты: 206, 199, 224—225°С, что объясняется разными методами ее определения и нестабильными (из-за неоднородности) свойствами испытуемых образцов.

Согласно требованиям технических условий, глютаминовая кислота, вырабатываемая на отечественных заводах, должна иметь температуру плавления не ниже 189°С при скорости повышения температуры 3—4° в минуту. При высокой температуре сушки (110°С и выше) кристаллы претерпевают изменения, которые приводят к снижению температуры их плавления.

Глютаминовая кислота плохо растворяется в воде, еще хуже — в этиловом спирте; практически нерастворима в «ледяной» уксусной кислоте и в эфире. Величина растворимости глютаминовой кислоты в 100 *г* воды при различной температуре следующая, *г*:

| Кислота: | 0°С | 25°С | 50°С | 75°С | 100°С |
|---|---|---|---|---|---|
| L-глютаминовая | 0,341 | 0,843 | 2,186 | 5,532 | 14,00 |
| *D*-*L*-глютаминовая | 0,855 | 2,054 | 4,934 | 11,86 | 28,49 |
| Гидрохлорид глютаминовой кислоты | 33,0 | 38,0 | 43,0 | 63,0 | 81,0 |

* В дальнейшем речь будет идти, главным образом, об *L*-глютаминовой кислоте.

В водном растворе глютаминовая кислота имеет удельное вращение $[\alpha]_D^{20} = +12{,}04°$, 7%-ный раствор ее в 1,73 н. растворе HCl при 25°C имеет удельное вращение +31,7°.

Карбоксильные и аминная группы глютаминовой кислоты, как и других аминокислот, обусловливают ее амфотерные свойства. Молекулы твердой кислоты обладают дипольной структурой, что определяет их высокую прочность.

Постоянные диссоциации кислотных и основных групп аминокислот соответствуют постоянным диссоциации алифатических кислот и аминов.

Изоэлектрическая точка для глютаминовой кислоты, т. е. то значение pH, при котором не происходит перемещения ее молекул в электрическом поле, равна 3,2.

Кроме *L*- и *D*-форм, может существовать оптически неактивная рацемическая смесь одинаковых количеств указанных оптических антиподов, которая обладает большей растворимостью в воде, чем чистая *L*-форма.

Биологическая активность оптических изомеров глютаминовой кислоты неодинакова, что выражается во вкусе мононатриевой соли и лечебном действии кислоты в *L*-форме. Этими свойствами *D*-глютаминовая кислота не обладает.

Мнение о стимулирующем действии *D*-глютаминовой кислоты на образование раковых опухолей в животных организмах разделяется не всеми исследователями. Некоторые считают, что клетки мозга в состоянии переводить *D*-глютаминовую кислоту в *L*-форму и рацемизация глютаминовой кислоты не является признаком злокачественной опухоли.

Глютаминовая кислота в растворах легко подвергается различным превращениям, скорость которых зависит от pH среды и температуры.

При кипячении водных растворов глютаминовой кислоты происходит ее дегидратация с образованием *L*-пирролидонкарбоновой кислоты.

```
      COOH
       |
      CH2                            CH2—CH2
       |           —H2O               |    |
      CH2        ——————→            OC    CH—COOH.
       |         ←——————              \   /
H2N—CH—COOH        +H2O                NH
```

Скорость и направленность этой обратимой реакции зависит от условий, в которых она протекает. Установлено, что

в нейтральной зоне pH образование пирролидонкарбоновой кислоты происходит очень медленно. За 2— 3 часа при pH 6,2 и температуре 100°С циклизируется только до 1% аминокислоты. Ускорение процесса происходит при термической обработке кислоты в слабокислых и слабощелочных растворах. При pH 3,0 и температуре 120°С циклизация глютаминовой кислоты заканчивается за 3 часа; при pH 4,0 и температуре 100°С — за 50 час., при 120°С — за 6, при 150—160°С — за 1,5 часа.

В сильнокислых или щелочных растворах пирролидонкарбоновая кислота превращается в глютаминовую быстро и полностью и в отличие от последней хорошо растворяется в воде. Из эквимолекулярных растворов обеих кислот ни одна не кристаллизуется.

С учетом условий взаимных превращений этих кислот можно сделать заключение, что в производственном процессе существенные потери глютаминовой кислоты возможны при нейтрализации белкового гидролизата и перекристаллизации.

При выработке глютаминовой кислоты из отходов свеклосахарного производства и из растительных белков некоторая часть ее рацемизируется, превращаясь в *D*-форму.

Глютаминовая кислота в *L*-форме обладает высокой устойчивостью к кислой среде и значительно меньшей — к щелочной. После 20-часового кипячения в 20%-ном растворе соляной кислоты из *L*- в *D*-форму переходит 4% кислоты. При концентрации соляной кислоты 18% и более высоких температурах (160 — 170°С) полная рацемизация кислоты происходит за 13 час., то же наблюдается при высокой щелочности среды и температуре 100°С. При нагревании *L*-глютаминовой кислоты в 5 — 10%-ном растворе щелочи в течение 1—4 час. существенной рацемизации аминокислоты не наблюдается. В 1 н. растворе натриевой щелочи полный переход глютаминовой кислоты в *D*-форму происходит при кипячении за 130 час.

В мелассе свеклосахарных заводов и спиртовой барде, полученной после сбраживания мелассы, методом измерения оптической активности обнаружено 12% *D*-глютаминовой кислоты к общему ее содержанию в продукте. Этот же показатель, установленный энзиматическим методом, составляет 10%. Глютаминовая кислота по своим свойствам является амфолитом. Поэтому диссоциация ее в водных растворах сильно зависит от pH среды. При разных значениях pH растворов глютаминовая кислота находится в разных ионных формах, из которых преобладающие играют основную роль в создании ионного равновесия:

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| COOH | | COOH | | $COO^-$ | | $COO^-$ |
| $CH_2$ | | $CH_2$ | | $CH_2$ | | $CH_2$ |
| $CH_2$ | $K_1$ | $CH_2$ | $K_2$ | $CH_2$ | $K_3$ | $CH_2$ |
| $HCNH_3^+$ | $\rightleftarrows$ | $HCNH_3^+ + H^+$ | $\rightleftarrows$ | $HCNH_3^+$ | $H^+ \rightleftarrows$ | $HCNH_2$ |
| COOH | | $COO^-$ | | $COO^-$ | | $COO^-$ |
| pH 2,0 | | pH 4,0 | | pH 7,0 | | pH 10,0 |

При pH 5,5 — 8,0 в форме — $OOC—CH_2—CH_2—$ $—CH/NH_3^+/—COO^-$ находится 94—100% от общего содержания ионных форм в растворе.

## Важнейшие соединения глютаминовой кислоты

Как амфотерное вещество глютаминовая кислота способна образовывать соли с кислотами и щелочами. Из солей, образуемых с кислотами, практическое значение имеет продукт взаимодействия глютаминовой кислоты и HCl — хлоргидрат глютаминовой кислоты $C_5H_9NO_4 \cdot HCl$, кристаллизующийся с двумя молекулами $H_2O$. В производственных условиях для получения глютаминовой кислоты или ее производных часто используют низкую растворимость этого соединения в концентрированных растворах соляной кислоты — 0,415% при 0°С. Эта соль хорошо растворима в воде; в медицинской практике используется как лекарство для больных с пониженной кислотностью желудка.

С щелочными металлами глютаминовая кислота образует хорошо растворяющиеся в воде моносоли. Двойные соли — непрочные соединения: в воде полностью распадаются на моносоли и свободные основания. Из щелочных моносолей наибольшее значение имеет мононатриевая соль глютаминовой кислоты (глютамат натрия) как эффективный пищевкусовой препарат.

Низкая растворимость в воде часто затрудняет применение глютаминовой кислоты в лечебных целях. С повышением растворимости производных глютаминовой кислоты улучшается их усвоение. Установлено, что различные лекарственные формы глютаминовой кислоты усваиваются организмом неодинаково: хуже всего — свободная глютаминовая кислота, значительно лучше — ее соли: хлористоводородная и особенно, кальциевая и магниевая.

Кальциевую соль

$$\begin{array}{l} \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad NH_2 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ \quad OOC-CH_2-CH_2-CH-COOH \\ \,/ \\ Ca \\ \,\backslash \\ \quad OOC-CH_2-CH_2-CH-COOH \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad NH_2 \end{array}$$

получают при взаимодействии глютаминовой кислоты с углекислым кальцием, а магниевую — с окисью магния:

$$\begin{array}{l} \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad NH_2 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ \quad OOC-CH_2-CH_2-CH-COOH \\ \,/ \\ Mg \\ \,\backslash \\ \quad OOC-CH_2-CH_2-CH-COOH\,. \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad NH_2 \end{array}$$

Оба соединения представляют собой белые кристаллические порошки, горьковато-кислые на вкус, не обладающие запахом, хорошо растворимые в воде, плохо или почти не растворимые в этиловом спирте и эфире, стабильные при хранении.

Кальциевую и магниевую соли применяют как лекарственные препараты в тех же случаях, что и глютаминовую кислоту.

Одним из наиболее распространенных в природе соединений глютаминовой кислоты является ее моноамид — *L*-глютамин:

$$\begin{array}{l} NH_2-OC-CH_2-CH_2-CH-COOH. \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad NH_2 \end{array}$$

Глютамин в значительных количествах содержится в растительных и животных организмах, причем его содержание в культурных растениях зависит от внесения в почву аммонийных удобрений.

Обычно сахарная свекла содержит 0,05 — 0,12% глютамина к весу свеклы. Внесение в почву достаточного количества сернокислого аммония резко увеличивает глютамин в свекле. Рост содержания глютамина в свекле позволяет повысить рентабельность производства глютамата натрия из сепарационного щелока свеклосахарных заводов.

Подобно глютаминовой кислоте, глютамин — оптически активное вещество с удельным вращением [α] в 6%-ном растворе HCl, равным 31,8°, а в водном растворе — +6,1 и до +7,1°.

Глютамин лучше, чем глютаминовая кислота, растворяется в воде и легко вступает во взаимодействие с другими веществами. Под действием кислот и щелочей происходит гидролиз глютамина с образованием глютаминовой кислоты и аммиака. При нагревании глютамин претерпевает значительные изменения: теряет аммиак и циклизируется, превращаясь в пирролидонкарбоновую кислоту. Этот процесс происходит быстрее, чем циклизация глютаминовой кислоты. Нагревание глютамина при температуре 100°C и pH 6,0 — 9,0 приводит к циклизации 98 — 99% исходного вещества, а при pH 3,0 — 5,7 — 81—91%.

В присутствии фосфата калия при pH 6,5 и температуре 100°C глютамин за 60 — 90 мин. полностью превращается в пирролидонкарбоновую кислоту, тогда как глютаминовая кислота в этих условиях не претерпевает никаких превращений.

$$
\begin{array}{ccccc}
\text{COOH} & & \text{H}_2\text{NOC} & & \text{CH}_2\text{—CH}_2 \\
| & & | & & |\quad\quad | \\
\text{CH}_2 & \xrightarrow[\;]{+\text{H}_2\text{O}} & \text{CH}_2 & \text{—NH}_3 & \text{OC}\quad \text{CH—COOH.} \\
| & \xleftarrow[-\text{NH}_3]{} & | & & \diagdown\;\diagup \\
\text{CH}_2 & & \text{CH}_2 & \rightleftarrows & \text{NH} \\
| & & | & & \\
\text{HOOC—CH—NH}_2 & & \text{HOOC—CH—NH}_2 & &
\end{array}
$$

### Роль глютаминовой кислоты в обмене веществ

Высокое содержание глютаминовой кислоты и глютамина в организмах растительного и животного мира, их необычная реакционная способность обусловливают ту исключительную роль, которую играют эти соединения в обмене веществ и особенно в азотистом обмене.

Глютаминовая кислота и глютамин в значительных количествах содержатся в крови, тканях, мозге и почках. В плазме человеческой крови их суммарное содержание составляет 8,74 *мг*%, причем глютаминовой кислоты 42,6%, глютамина — 57,4%.

В животных тканях содержится аминоазотистых веществ в 5 — 10 раз больше, чем в плазме крови, причем глютаминовой кислоты и глютамина — 25 — 60% от общего количества азотистых веществ. В тканях мозга глютаминовой кислоты находится 150 — 170 *мг*%, глютамина — 50—70 *мг*%.

Глютаминовая кислота в больших количествах представлена в белках растительного происхождения. Роль ее в обмене веществ и синтезе новых соединений растений так же велика, как и в животном мире. В обмене веществ, протекающем в клетках головного мозга, крови, печени и других органах, глютаминовая кислота связывает и выводит избыточный аммиак, который токсично действует на клетки мозга.

Глютаминовой кислоте принадлежит определенная регулирующая роль в синтезе ацетилхолина, важного биологического вещества. Глютаминовая кислота входит в состав витамина $B_6$ — фолиевой кислоты, применяющегося при лечении злокачественной анемии. Кроме того, фолиевая кислота стимулирует рост и катализирует обмен веществ. Известно, что глютаминовая кислота играет определенную роль в процессе синтеза гемоглобина.

Из большого числа реакций, в которые может вступать глютаминовая кислота, наиболее важными являются: окислительное дезаминирование, переаминирование, декарбоксилирование и образование амидов.

Реакция окислительного дезаминирования катализируется ферментом дегидрогеназой, специфичным для глютаминовой кислоты. Экспериментальными исследованиями установлено, что из всех аминокислот только одна глютаминовая может активно окисляться в клетках мозга. Энергия, освобождающаяся при этой реакции, используется для деятельности мозга. При этом превращении образуется $\alpha$-кетоглутаровая кислота и аммиак, последний связывается глютаминовой кислотой. Свободный аммиак и $\alpha$-кетоглутаровая кислота в определенных условиях могут взаимодействовать, вновь образуя глютаминовую кислоту.

Окислительно-восстановительные превращения глютаминовой кислоты активно протекают в растительных организмах. Обнаружено, что в проростках ржи и гороха, а также в ломтиках картофеля она окисляется значительно интенсивнее, чем аспарагиновая кислота.

Как и реакция окислительного дезаминирования, большое значение в азотистом обмене имеет реакция переаминирования, протекающая в мозге, сердце, печени и мускулах живых организмов. Переаминирование играет исключительно важную роль при синтезе в растениях «незаменимых» аминокислот, не синтезируемых организмом животных и человека.

Большое значение придают также реакции декарбоксилирования глютаминовой кислоты, протекающей в животных и растительных организмах при участии фермента этой аминокислоты декарбоксилазы. При декарбоксилировании глюта-

миновая кислота превращается в $\gamma$-аминомасляную кислоту и выделяется $CO_2$.

При анаэробных условиях в мозговой ткани этот процесс протекает активно, а в мускулах, печени и почках — слабо. Эквимолекулярные количества глютамина и $\gamma$-аминомасляной кислоты, обнаруженные в веществе мозга, свидетельствуют о такой же важности процесса декарбоксилирования, как и образования глютамина.

Образование глютамина — важная реакция, протекающая в животных и растительных организмах, в которой исходным веществом служит глютаминовая кислота. Применением меченых атомов азота установлено, что при усвоении азотистых веществ растениями наибольшее количество меченого азота обнаруживается в глютаминовой кислоте.

Синтез глютамина из глютаминовой кислоты и аммиака протекает под действием фермента глютаминсинтетазы с участием аденозинтрифосфорной кислоты (АТФ), обладающей высоким энергетическим потенциалом. В конечном виде реакция может быть представлена следующим уравнением:

$$HOOC-CH_2-CH_2-CH(NH_2)-COOH+NH_3+АТФ\rightarrow$$
$$\rightarrow H_2NOC-CH_2-CH_2-CH(NH_2)-COOH+АДФ+H_3PO_4,$$

где АДФ — аденозиндифосфат.

Большое значение процесса амидообразования с участием глютаминовой кислоты в азотистом обмене состоит в том, что переход в глютамин предохраняет аминокислоту от окислительного распада, благодаря чему в организме поддерживается определенное равновесие в реакциях, протекающих при обмене веществ.

Дикарбоновые аминокислоты (глютаминовая и аспарагиновая) в значительной мере присутствуют в белках в виде соответствующих амидов. При гидролитическом расщеплении белков, наряду с глютаминовой кислотой, освобождается и глютамин, который при кислотном или щелочном гидролизе превращается в глютаминовую кислоту.

**Применение глютаминовой кислоты.** Большая реакционная способность, активная роль в азотистом обмене и высокое содержание глютаминовой кислоты и ее производных в важнейших органах животных обусловили необходимость поддерживать нужную концентрацию этого вещества в организме. Пополнение происходит, главным образом, за счет поступления кислоты с продуктами питания — белковыми веществами. Живые организмы также в состоянии синтезировать ее путем восстановительного аминирования $\alpha$-кетоглутаровой кислоты. Однако в ряде случаев в организмах ощу-

щается существенный недостаток этого вещества, что вызывает ряд серьезных заболеваний нервной системы.

Глютаминовая кислота прошла длительные испытания в отечественных и зарубежных клиниках, в исследовательских учреждениях и рекомендована Ученым советом Министерства здравоохранения СССР для применения в психиатрической и неврологической практике как лечебный препарат в комплексе с другими лечебными средствами специфической терапии.

Ионы кальция и магния усиливают действие глютаминовой кислоты и оказывают в ряде случаев благоприятное влияние на нервную систему больных.

## СВОЙСТВА ГЛЮТАМАТА НАТРИЯ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ

Глютамат натрия (мононатриевая соль глютаминовой кислоты) широко применяется в производстве пищевых продуктов, в общественном и домашнем питании как натуральный пищевкусовой препарат. Эта соль кристаллизуется с одной молекулой воды в белые продолговатые кристаллы, легко растворимые в воде (в 100 частях воды при 20°C растворяется 136 частей глютамата натрия). Ее общая химическая формула:

$$C_5H_8NO_4Na \cdot H_2O;$$

структурная

$$HOOC-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-COONa \cdot H_2O.$$

Глютамат натрия, растворенный в двухмолярном растворе HCl, имеет удельное вращение $[\alpha]_D$ 18°=25,06°; калорийность 2,88 *кал/г*; величина pH 10%-ного раствора — 7,0; не имеет запаха, но обладает специфическим вкусом. Способность глютамата натрия улучшать или восстанавливать вкусовые качества различных продуктов питания обеспечила ему широкое применение в пищевой промышленности. Это уникальное свойство часто называют «глютаматным эффектом».

Вкусовые органы человека настолько чувствительны к воздействию глютамата натрия, что его присутствие («порог ощущения») заметно при растворении в воде в соотношении 1 : 300. Для получения вкусового ощущения от сахара или соли в таком же количестве воды необходимы 15 частей сахара или 7,5 части соли.

Глютамат натрия, присутствуя в водных растворах с другими вкусовыми веществами, дает неодинаковое усиление вкуса. Больше всего он «подчеркивает» горький и соленый вкус, меньше — сладкий. Вкусовой эффект, главным образом, зависит от pH раствора и достигает наибольшего значения при pH 5,5, когда 94% ионов глютаминовой кислоты находятся в следующей форме:

$$^{-}OOC-CH_2-CH_2-CH(NH_3^{+})-COO^{-}.$$

При pH 7,0 в таком виде присутствует почти 100%, при pH 8,0 — более 97% ионов. При снижении pH ниже 4,0 применение глютамата натрия не дает существенного эффекта, так как содержание активной ионной формы уменьшается из-за сдвига равновесия.

Высокие вкусовые качества пищи, приготовленной из свежих овощных, мясных, рыбных и других продуктов, в значительной мере обусловлены высоким содержанием свободной глютаминовой кислоты. Считают, что эта аминокислота присутствует в продуктах в виде мононатриевой соли, более высокое содержание которой повышает вкус и аромат свежих продуктов.

При продолжительном хранении и производстве пищевых продуктов: в процессе мойки, бланшировки, охлаждения и стерилизации неизбежно понижается содержание ценных веществ, в том числе и глютаминовой кислоты. В результате природный вкус и аромат продуктов уменьшаются или полностью теряются. Для сохранения и повышения вкусовых качеств к продуктам питания добавляют глютамат натрия.

Наиболее распространенные нормы добавок глютамата натрия 0,1 — 0,3% к весу продукта, применение меньшего или большего количества не дает нужного эффекта.

Глютамат натрия можно успешно использовать при изготовлении супов, соусов, овощных блюд, блюд из зерновых продуктов, колбас, окороков, шпика, птицы, мясных бульонов, рыбы и при производстве почти всех видов консервов. Значительно улучшаются вкусовые качества грибных и овощных блюд: спаржи, зеленых бобов, цветной и розовой капусты, шпината, тыквы, лука. Глютамат натрия смягчает сырой вкус мяса, овощей, устраняет землистый привкус (например, картофеля), позволяет удалить горьковатый привкус свежеконсервированных овощей, а также в значительной мере освежает блюда, подвергнутые длительной термической обработке.

Следует своевременно вносить этот вкусовой препарат с тем, чтобы обеспечить его проникновение в компоненты пищевых продуктов.

Научно-исследовательскими институтами в СССР рекомендовано добавлять глютамат натрия в следующих количествах, %: при изготовлении овощных консервов — 0,2; обеденных — 0,4; мясо-растительных — 0,2; пищевых концентратов — 0,3—0,4.

В большинстве случаев добавление глютамата натрия в пищевые продукты на консервных заводах не требует особых дополнительных устройств. Обычно его вводят в жидком, кристаллическом виде или в виде таблеток вместе со специями, сахаром или солью. Таблетки могут содержать и другие растворимые добавки.

В жидком виде раствор глютамата, приготовленный в напорном чане, подают в дозирующую машину, устанавливаемую на поточной линии, и вводят в определенном количестве в каждую порцию вырабатываемого продукта.

Вкусовые качества продуктов питания подвержены существенным колебаниям, поэтому дозировка глютамата натрия также может меняться. В качестве исходных показателей дозирования глютамата натрия для различных пищевых продуктов могут быть использованы следующие рекомендации: 10 *г* кристаллического глютамата натрия достаточны для улучшения вкусовых качеств 3 — 4 *кг* мяса (телятины, говядины, свинины, баранины); 10 *кг* котлет; 4 — 5 *кг* колбас; 3 — 4 *кг* птицы; 3 — 4 *кг* рыбы, крабов и омаров; 4 — 5 *кг* овощей; 2 *кг* сухих и 4 *кг* размягченных свежих бобов; 2,2 *кг* сухого риса; 1,5 — 2,5 *кг* макарон; 1,5 — 2,5 *кг* сырных и творожных блюд; 6,7 *л* различных соусов, мясных бульонов, супов и 25 штук яиц.

## ПРОИЗВОДСТВО ГЛЮТАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ГЛЮТАМАТА НАТРИЯ

Для производства глютаминовой кислоты и ее натриевой соли используют, в основном, отходы производств, перерабатывающих сельскохозяйственное сырье. Выбор исходного сырья зависит от стоимости и содержания в нем глютаминовой кислоты и глютамина.

В Японии, КНР, Канаде и ряде стран Европы глютамат натрия вырабатывают из растительных белков: пшеничной клейковины, соевого белка, кукурузного глютена. В США до 66% глютамата натрия получают из сепарационных щелоков свеклосахарного производства, а остальное количество — из кукурузного глютена и пшеничной клейковины. Использование кукурузного глютена очень выгодно.

В пшеничной клейковине содержится 36,0% глютаминовой кислоты, в кукурузном глютене — 24,0; соевом шроте — 21,0 и казеине — 22,0%. (Данные приведены по отношению к протеинам этих видов сырья.)

Содержание глютаминовой кислоты в сгущенном сепарационном щелоке свеклосахарных заводов и паточной барде спиртовых заводов весьма неустойчиво и зависит от условий выращивания сахарной свеклы и внесения в почву азотистых удобрений; обычно оно составляет от 2,0 до 13,0% к весу сухих веществ щелоков или барды. Рентабельность производства в значительной мере определяется содержанием глютаминовой кислоты или глютамина в исходном сырье. При суммарном содержании их ниже 7% производство нерентабельно.

Высоким содержанием глютаминовой кислоты отличается пшеничная клейковина. Однако это сырье нельзя считать дешевым, так как выработка его на пшенично-крахмальных заводах сопряжена с определенными трудностями. Обычно пшеничную клейковину приготовляют на заводах небольшой мощности и высушивают на малопроизводительных вальцовых сушилках.

Более дешевый пшеничный белок можно получить при выработке пшеничного крахмала из грубоизмельченного сырья по сернистокислотной схеме. Однако этот белок получают с повышенным (до 40%) содержанием крахмала. Поэтому его следует подвергнуть предварительному обескрахмаливанию ферментативным методом. В результате существенно увеличивается содержание протеина в глютене и повышается эффективность его применения для производства глютаминовой кислоты.

Кукурузный глютен содержит меньше глютаминовой кислоты, чем пшеничная клейковина. Кроме того, в нем присутствует около 20% крахмала, 7 — 8% жира и около 2% пентозанов, что снижает его ценность как сырья для производства глютаминовой кислоты и ее солей. Содержание протеина может быть повышено до 85 — 88% за счет удаления углеводной примеси кислотным или ферментативным методом и обезжиривания глютена органическими растворителями. Кукурузный глютен, вырабатываемый в больших количествах на крупных промышленных предприятиях, следует признать наиболее дешевым и перспективным сырьем для производства глютаминовой кислоты и его натриевой соли.

Соевый шрот, получаемый в результате обезжиривания соевой муки экстракционным методом, содержит около 40% протеина. В КНР он используется для производства глютамата натрия, в Японии — для выработки соуса и ряда ами-

нокислот: лизина, фенилаланина, аргинина, лейцина, гистидина и др.

Дешевизна сепарационных щелоков и спиртовой барды, а также необходимость рационального использования их сухого вещества перед сбросом в очистные устройства обусловили разработку способов извлечения из них глютаминовой кислоты и приготовления глютамата натрия. Наибольшее применение этот метод получил в США и ФРГ.

Разработан способ очистки соков и мелассы свеклосахарных заводов с помощью ионообменных смол, при котором вместе с другими несахарами смолы связывают и глютаминовую кислоту. При регенерации смол в результате ионного обмена в раствор переходит глютаминовая кислота, которую затем выделяют, очищают и используют для производства глютамата натрия.



Высокая ценность глютаминовой кислоты и глютамата натрия побуждает специалистов к поискам более рациональных методов получения этих продуктов. Имеются предложения по выработке синтетической глютаминовой кислоты с использованием различных исходных материалов. Но при этом конечный продукт получают постоянно в рацемической *DL*-форме, разделение которой на оптические антиподы затруднено и обычно нерентабельно.

В Японии разработан метод синтетического производства глютаминовой кислоты на основе акрилнитрила. Эффективный синтез *L*-глютаминовой кислоты удалось осуществить в результате разработки рационального способа разделения *DL*-глютаминовой кислоты на оптические антиподы.

Перспективным для производства глютаминовой кислоты и ее натриевой соли из сырья, содержащего сахара, обычно глюкозу, оказался ферментативный синтез, разработанный японскими специалистами и получивший в настоящее время распространение в США.

При выборе источника сырья для производства глютаминовой кислоты и глютамата натрия следует иметь в виду возможность получения в качестве побочных продуктов ряда других ценных веществ.

При использовании кукурузного глютена или другого растительного белка из кислотного гидролизата выделяют обычно не более 50% глютаминовой кислоты, после чего он содержит много других аминокислот. После очистки и нейтрализации белковый гидролизат может быть использован для приготовления соусов и разных добавок к супам, консервам, колбасам, и другим пищевым продуктам, для кормовых целей и в качестве исходного сырья при производстве других аминокислот. Так, японская промышленность, вырабатываю-

щая глютамат натрия из растительных белков, производит из гидролизатов 16 разных аминокислот в количестве от 120 до 12000 *кг* в год каждую.

При производстве глютамата натрия из барды спиртовых заводов в качестве побочного продукта получают бетаин и его солянокислотное производное — ацидин. Эти препараты используют в лечебных целях, а также как составную часть кормовых рационов. Выпуск дополнительной продукции позволяет значительно снизить издержки основного производства.

Глютаминовая кислота и ее кальциевая и магниевая соли вырабатываются относительно в небольших количествах. Производство глютамата натрия в промышленных масштабах особенно возросло за последние годы. Так, в Японии в 1938 г. было получено 4500 *т* этого продукта, а в 1963 г. — 37200 *т*; в США в 1944 г. — 1590 *т*, а в настоящее время — до 15000 *т* (имеются предприятия, производящие в год более 4500 *т*). ФРГ, Франция, Италия, Англия производят около 6000 *т* глютамата натрия в год. Потребление этого продукта в ФРГ в 1958 г. составило около 800 *т*, а в 1961 г. — уже 4000 *т*. КНР вырабатывает в год около 3500 *т* глютамата натрия.

## ПРОИЗВОДСТВО ГЛЮТАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ГЛЮТАМАТА НАТРИЯ ИЗ РАСТИТЕЛЬНЫХ БЕЛКОВ

Вопросы производства глютаминовой кислоты и ее натриевой соли из растительных материалов широко обсуждались в отечественной и зарубежной литературе.

Основными видами растительных белков, используемых для выработки глютамата натрия, являются пшеничная клейковина, кукурузный глютен и соевый шрот. Получаемые в качестве отходов маточные растворы применяют для приготовления пищевых белковых гидролизатов, производства других аминокислот и ценных кормовых добавок.

Производство глютамата натрия и глютаминовой кислоты может быть проведено по двум схемам:

с нейтрализацией белкового гидролизата и предварительным выделением из него некоторых аминокислот;

с выделением глютаминовой кислоты из гидролизатов в виде ее хлористоводородной соли.

### Схема с нейтрализацией гидролизата

Технологическая схема производства глютаминовой кислоты из кукурузного глютена (рис. 1) предусматривает предварительное выделение из белковых гидролизатов некоторых

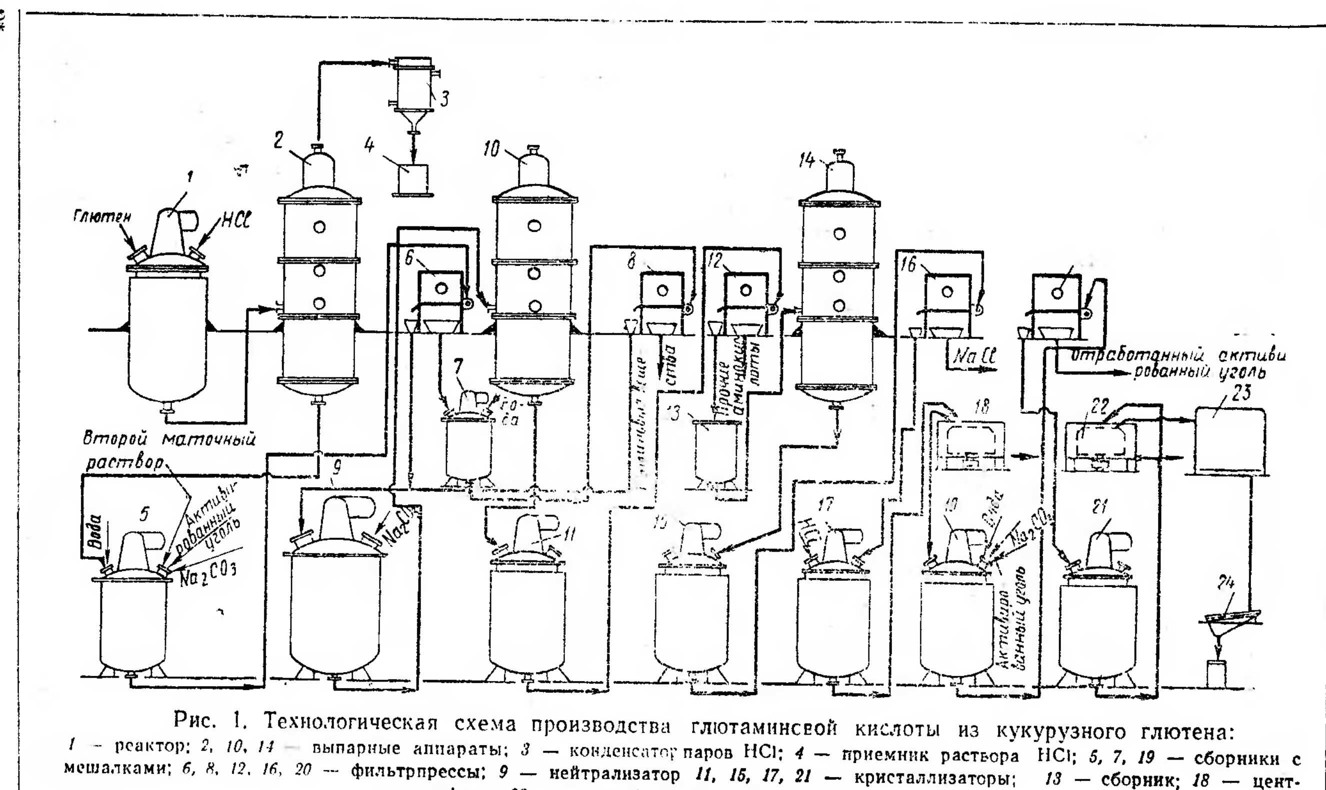



Рис. 1. Технологическая схема производства глютаминсвой кислоты из кукурузного глютена:

*1* — реактор; *2, 10, 14* — выпарные аппараты; *3* — конденсатор паров HCl; *4* — приемник раствора HCl; *5, 7, 19* — сборники с мешалками; *6, 8, 12, 16, 20* — фильтрпрессы; *9* — нейтрализатор *11, 15, 17, 21* — кристаллизаторы; *13* — сборник; *18* — центрифуга; *22* — центрифуга; *23* — сушилка; *24* — сито.

аминокислот, содержащихся в незначительном количестве в глютене. Отдельные операции проводят в условиях, обеспечивающих минимальные потери глютаминовой кислоты, возможные вследствие ее разложения или превращения в пирролидонкарбоновую кислоту и образования $D$-формы. Процесс производства проходит, в основном, в зоне pH, близкой к нейтральной, что резко уменьшает коррозийное действие кислот на оборудование.

**Характеристика сырья.** Кукурузный глютен (отход при производстве кукурузного крахмала) в США, Японии, Англии и других странах используют как исходное сырье для выработки глютамата натрия, белковых гидролизатов (КНДР) и побочных продуктов — пищевых соусов (США, Япония, КНР) и некоторых аминокислот.

Глютен отличается большой неоднородностью. В зависимости от качества исходного сырья и уровня техники предприятия он может содержать до 50 — 70% сырого протеина, 10 — 40% крахмала, 7 — 10%, жира, а также пентозаны, клетчатку, минеральные и другие вещества.

Для получения аминокислот глютен не должен содержать углеводную примесь, так как при переработке белка в присутствии концентрированного раствора минеральной кислоты, наряду с гидролизом белка, происходит также гидролитическое расщепление углеводов. Указанные условия реакций способствуют активному взаимодействию аминокислот и сахаров, что ведет к образованию меланоидинов и снижению выхода конечного продукта.

Основной углеводной примесью глютена является крахмал, который в кукурузокрахмальном производстве удаляют на центробежных сепараторах и флотационных установках. Глютен после такой обработки содержит около 65% сырых протеинов, 10 — 15%, крахмала и 5 — 7% жира.

При механическом и последующем термическом удалении влаги из глютена уменьшаются расстояния между функциональными группами глобул белка и зерен крахмала и создаются предпосылки для возникновения прочных связей. В таком случае зерна крахмала, содержание которого во много раз меньше, чем белковых веществ, оказываются включенными в белковые конгломераты и либо полностью закрыты белковой массой, либо прочно удерживаются ею со стороны. Это хорошо видно при рассмотрении под микроскопом окрашенного разбавленным раствором йода конгломерата кукурузного глютена. Под действием йода зерна крахмала, не полностью включенные в конгломерат глютена, приобретают характерную темно-синюю окраску.

После проведения кислотного или ферментативного обескрахмаливания зерна крахмала переходят в раствор и подвергаются существенной деструкции. В растворе накапливаются глюкоза, мальтоза, другие сахара, олигосахариды и декстрины. После такой обработки не происходит окрашивания зерен крахмала йодом на поверхности конгломератов глютена.

После предварительного обескрахмаливания содержание сырых протеинов в глютене составляет 78 — 80%, а при проведении дополнительного обезжиривания — 88%.

**Гидролиз глютена.** Из трех способов гидролиза пептидных связей белка: кислотного, щелочного и ферментативного промышленное значение приобрел кислотный, который обеспечивает достаточно быстрое проведение процесса и максимальное сохранение *L*-глютаминовой кислоты в натуральном виде.

В качестве катализатора применяют 20%-ный раствор соляной кислоты. Продолжительность гидролиза при давлении от 1 до 3 *ат* соответственно 20 или 6 час. Во избежание потерь глютаминовой кислоты гидролиз проводят при температуре не выше 120°С.

При изучении кинетики накопления глютаминовой кислоты во время гидролиза кукурузного глютена в присутствии соляной кислоты под давлением 1 *ат* установлено, что интенсивное нарастание ее содержания происходит в первые 10 — 12 час. К концу гидролиза содержание глютаминовой кислоты в гидролизате несколько уменьшается. Наряду с глютаминовой и аспарагиновой кислотами на анодном конце электрофореграмм, полученных при 12-часовом гидролизе, обнаруживается пятно неизвестного соединения, окрашиваемого раствором нингидрина в цвет, сходный с окраской глютаминовой кислоты. Это соединение располагается на электрофореграммах между нейтральными аминокислотами и глютаминовой кислотой и, по-видимому, является дипептидом глютаминовой кислоты и одной из нейтральных аминокислот. Следовательно, можно считать, что только после 12-часового гидролиза происходит полное освобождение глютаминовой кислоты из белковых молекул.

Когда выделение глютаминовой кислоты из растворов производится с помощью ионообменных смол, гидролиз исходного сырья проводят серной кислотой концентрацией около 20%. Время обработки то же, что и при гидролизе с соляной кислотой.

С целью предупреждения окислительных процессов, вызывающих образование повышенного количества гуминовых

веществ, ряд авторов рекомендуют при гидролизе добавлять в реакционную смесь восстановители.

**Отделение гуминовых веществ и нейтрализация гидролизата.** После окончания гидролиза с использованием в качестве катализатора соляной кислоты целесообразно провести частичное выпаривание ее, что позволит уменьшить расход реагентов на гидролиз и нейтрализацию приблизительно на 30%. Выделенная 10%-ная соляная кислота может быть использована для разбавления концентрированной HCl перед гидролизом и для промывки гуминовых веществ. Уваривание гидролизата производят под вакуумом в кислотостойких аппаратах, соблюдая меры защиты вакуум-насоса от коррозии.

Для улучшения фильтрации гуминовых веществ целесообразно разбавлять гидролизат до содержания сухих веществ не более 35%. Для этого добавляют маточный раствор, полученный при перекристаллизации глютаминовой кислоты, и горячую воду (в случае отгонки соляной кислоты), необходимо также вводить активированный уголь, свежий или отработанный при очистке сырой глютаминовой кислоты.

Отделение гуминовых веществ и их промывку проводят в кислой зоне pH, так как изоэлектрическая точка этих соединений находится при pH около 2,8. Гидролизат нейтрализуют в две ступени: вначале до pH 2,8 с помощью $Na_2CO_3$ или NaOH при гидролизе с HCl, и с $CaCO_3$ — при гидролизе с $H_2SO_4$.

Отфильтрованные гуминовые вещества промывают водой, содержащей 1%, соляной кислоты. Расход воды составляет 125% к весу глютена.

Нейтрализацию и отделение гуминовых веществ, во избежание сдвига равновесия в сторону образования пирролидонкарбоновой кислоты, необходимо проводить при постоянном перемешивании, быстро и при температуре не выше 35°С.

Гидролизат и промывные воды смешивают и окончательно нейтрализуют до pH 5,5 — 5,6.

**Отделение прочих аминокислот и неорганических солей.** С целью повышения доброкачественности гидролизата по глютаминовой кислоте его дважды уваривают: сначала до 55% сухих веществ, а затем до 70%, — с последующим охлаждением до 10 — 12°С и отделением осадка центрифугированием или фильтрацией.

После первого уваривания в осадок выпадают аминокислоты — лейцин и изолейцин, фенилаланин и тирозин, которых в кукурузном глютене содержится, %: первых двух — 22,5; фенилаланина — 5,90; тирозина — 5,25. Этот отход может быть использован как сырье для получения указанных аминокислот или в качестве ценной добавки к корму.

После второго уваривания фильтрацией отделяют поваренную соль. Осадки после первого и второго уваривания, отделенные на фильтрпрессе, содержат значительное количество растворимых веществ гидролизата, которые необходимо отделить промывкой и последующей фильтрацией или центрифугированием. Особенно тщательно следует промывать осадок аминокислот.

Гидролизат уваривают под разрежением при температуре не выше 55°С.

**Кристаллизация технической глютаминовой кислоты и ее перекристаллизация.** После отделения неорганических солей уваренный гидролизат подкисляют концентрированной HCl до pH 3,0 — 3,2, охлаждают до 10°С и кристаллизуют в течение восьми суток, после окончания кристаллизации техническую глютаминовую кислоту отфильтровывают или отделяют центрифугированием и направляют на дальнейшую очистку.

Маточный раствор (около 100% к весу глютена), содержащий большое количество аминокислот и часть не выпавшей в осадок глютаминовой кислоты, может быть использован для приготовления соусов или добавлен в корма перед их сушкой.

Техническую глютаминовую кислоту перекристаллизовывают, растворяя в подщелоченной горячей воде с количеством NaOH, обеспечивающим pH 4,5. К раствору прибавляют около 4% (к весу глютена) активированного угля и обрабатывают в течение 30 мин. при 80°С. После фильтрации получают совершенно прозрачный, слегка зеленоватый раствор. Добавляя концентрированную соляную кислоту, устанавливают pH 3,2, после чего из раствора в течение суток при температуре 10 — 12°С выпадает осадок чистой глютаминовой кислоты. Осадок фильтруют или отделяют центрифугированием и промывают холодной водой. Маточный раствор возвращают на разведение уваренного гидролизата или на разбавление соляной кислоты, используемой для гидролиза глютена.

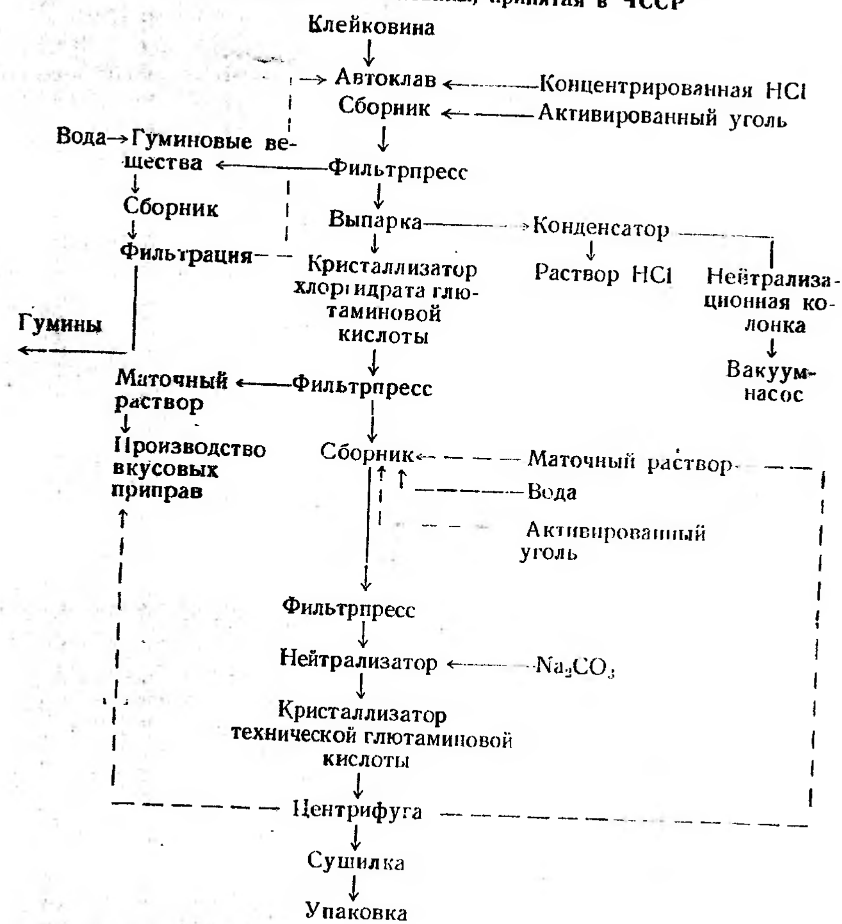
Изменение pH раствора при перекристаллизации необходимо для предупреждения перехода глютаминовой кислоты в пирролидонкарбоновую, а также для повышения ее растворимости. Как показывают специально проведенные опыты, растворимость глютаминовой кислоты при таком изменении pH увеличивается примерно в три раза.

Кристаллы глютаминовой кислоты высушивают 7 — 8 час. при температуре воздуха не выше 75°С. Сухой продукт просеивают и упаковывают в специальную тару: бумажные или пластмассовые пакеты, флаконы, склянки с пробками или коробки.

### Схема выделения глютаминовой кислоты через ее хлористоводородную соль

По этой схеме работают заводы в Чехословацкой Социалистической Республике, в Японии, КНР и ряде других стран, используя в качестве исходного сырья пшеничную клейковину, кукурузный глютен и соевый шрот.

**Технологическая схема производства глютаминовой кислоты из пшеничной клейковины, принятая в ЧССР**




В качестве исходного сырья используют клейковину, полученную из пшеничной муки 70 — 75%-ного выхода на пшеничнокрахмальных заводах, работающих по «сладкому» способу.

Гидролиз клейковины проводят в автоклавах, оснащенных мешальными механизмами. Перед загрузкой клейковины в автоклав наливают 20%-ную соляную кислоту и разогревают ее до 50°C, затем автоклав закрывают, тщательно перемешивают клейковину с соляной кислотой и поднимают давление до 2,5 *ат*. Гидролиз продолжается 7 час. при температуре 120°C при периодическом включении мешального механизма. После гидролиза прекращают подачу пара в паровую рубашку и белковый гидролизат выгружают в специальный сборник. Для очистки гидролизата в сборник задают активированный уголь и при перемешивании выдерживают около 20 мин.

Образовавшиеся при гидролизе гуминовые вещества и отработанный активированный уголь отделяют фильтрацией. Фильтрат направляют на сгущение. Гуминовые вещества размешивают с горячей водой температурой 50 — 60°C и отделяют растворимые вещества от промытых гуминовых веществ. Последние используют для разведения концентрированной соляной кислоты перед гидролизом.

Для отделения гуминовых веществ (отходов производства) применяют фильтрпрессы с гуммированными плитами и рамами, оснащенные синтетической фильтровальной тканью.

Гидролизат сгущают в кислотостойком выпарном аппарате под вакуумом 600 — 700 *мм* рт. ст. при температуре 60 — 70°C до плотности 52°Бр.

Выпаренную влагу и соляную кислоту конденсируют в специальном теплообменнике. Для защиты вакуум-насоса от коррозии несконденсировавшиеся газы пропускают через нейтрализационную колонку с 30 — 40%-ным раствором едкого натра, где происходит нейтрализация паров соляной кислоты.

Уваренный гидролизат выгружают в кристаллизаторы с водяным охлаждением. При температуре менее 50°C начинают образовываться кристаллы хлористоводородной соли глютаминовой кислоты. Для ускорения процесса и равномерного роста кристаллов гидролизат периодически перемешивают. Кристаллизация продолжается пять-шесть суток.

Отделение хлоргидрата от маточного раствора проводят на гуммированном фильтрпрессе. Маточный раствор используют для приготовления вкусовых приправ.

Для выработки технической глютаминовой кислоты хлоргидрат растворяют в воде (дозировка воды к хлоргидрату 1 : 1) при температуре 50°C, обрабатывают активированным углем и выдерживают при перемешивании и температуре 70°C в течение 20 мин. Отработанный уголь отделяют от ра-

створа на гуммированном фильтрпрессе. Фильтрат после очистки прозрачен и имеет желтоватый цвет.

Для выделения глютаминовой кислоты очищенный раствор нейтрализуют $Na_2CO_3$ до pH 3,2, заливают в кристаллизаторы, охлаждаемые водой, где в течение трех суток выкристаллизовывают глютаминовую кислоту. Раствор периодически перемешивают, что способствует росту кристаллов и исключает их налипание на стенках кристаллизаторов. Кристаллы отделяют от маточного раствора на центрифугах.

Маточный раствор используют для растворения кристаллов хлоргидрата глютаминовой кислоты, полученных в последующем цикле работы. Повторное использование маточного раствора производят только один раз. «Второй» маточный раствор в производство не возвращают, а применяют для приготовления вкусовых приправ.

Полученную глютаминовую кислоту промывают в центрифуге холодной водой и хорошо обезвоживают. Плотные промои используют вместе с маточным раствором.

Кристаллы кислоты выгружают и высушивают при температуре ниже 70°C в сушильном шкафу; после сушки просеивают через сито, имеющее 100 отверстий на 1 *см*² и упаковывают. Конечный продукт влажностью до 5% содержит не менее 93% глютаминовой кислоты и не более 4% поваренной соли. Выход конечного продукта составляет 17% к весу исходного сырья.

Техническую глютаминовую кислоту используют для производства чистой глютаминовой кислоты или глютамата натрия.

Расход основных материалов на 1 *т* технической глютаминовой кислоты составляет, *т*:

| | |
|---|---|
| Клейковина | 5,9 |
| Соляная кислота (уд. вес 1,165) | 8,7 |
| Сода кальцинированная | 2,1 |
| Едкий натр (45%-ный раствор для нейтрализации паров HCl после выпарки) | 0,25 |
| Активированный уголь | 0,30 |

Для приготовления чистой глютаминовой кислоты одну часть технического продукта растворяют при 60°C в пяти частях воды; раствор обрабатывают в течение 30 мин. активированным углем при температуре до 70°C, расходуя его около 0,1 части по отношению к исходному продукту. Отработанный уголь отделяют фильтрацией. Очищенный раствор направляют на кристаллизацию.

В кристаллизаторах раствор глютаминовой кислоты охлаждают проточной холодной водой температурой 15°C, и

основной продукт выкристаллизовывают в течение двух суток.

Глютаминовую кислоту отделяют от маточного раствора на гуммированной центрифуге. Полученные кристаллы промывают в центрифуге холодной дистиллированной водой, обезвоживают, выгружают и направляют на сушку. Затем просеивают и упаковывают.

Маточный раствор, полученный при отделении кристаллов глютаминовой кислоты, используют один раз для растворения технической глютаминовой кислоты. Маточный раствор, отделенный на центрифугах во втором цикле работы, утилизируют, уваривая и выкристаллизовывая из него на отдельной производственной линии техническую глютаминовую кислоту. Полученный маточный раствор выводят из производственного цикла и используют для приготовления вкусовых приправ.

Доброкачественность чистой глютаминовой кислоты влажностью не более 1%, не ниже 98,5%; содержание поваренной соли — не больше 0,5%. Выход чистой глютаминовой кислоты составляет около 71% к весу исходного сырья, выход побочного продукта — технической глютаминовой кислоты — около 3%.

Технологическая схема производства глютамата натрия на одном из крупнейших заводов Японии фирмы Aginomoto C° (г. Кавасаки) приведена на рис. 2.

По этой схеме выделение глютаминовой кислоты из гидролизата пшеничной клейковины также производят через ее хлористоводородную соль. Показаны также линии утилизации маточных растворов и производства соляной кислоты и едкого натра на этом заводе.

Пшеничная мука поступает в тестомесильный, а затем — в вымывной аппарат для отмывки крахмала от клейковины. Крахмальную суспензию направляют в цех на очистку, а затем из нее выделяют и сушат крахмал. Отмытая клейковина через дозатор поступает в реактор *4*, где подвергается гидролизу в присутствии 20%-ной соляной кислоты. Гуминовые вещества отделяют от раствора на вакуум-фильтре и сбрасывают в сборник *6*, а фильтрат направляют для сгущения в вакуум-аппарат. Из уваренного продукта в кристаллизаторе выкристаллизовывают хлористоводородную соль глютаминовой кислоты. Кристаллы хлоргидрата отделяют от маточного раствора на прессе. Маточный раствор, содержащий ряд аминокислот (аланин, валин, лейцин, пролин, аргинин, метионин, цистин и др.), поступает в сборник *10* и затем передается на последующую обработку.

Хлоргидрат глютаминовой кислоты загружают в реак-

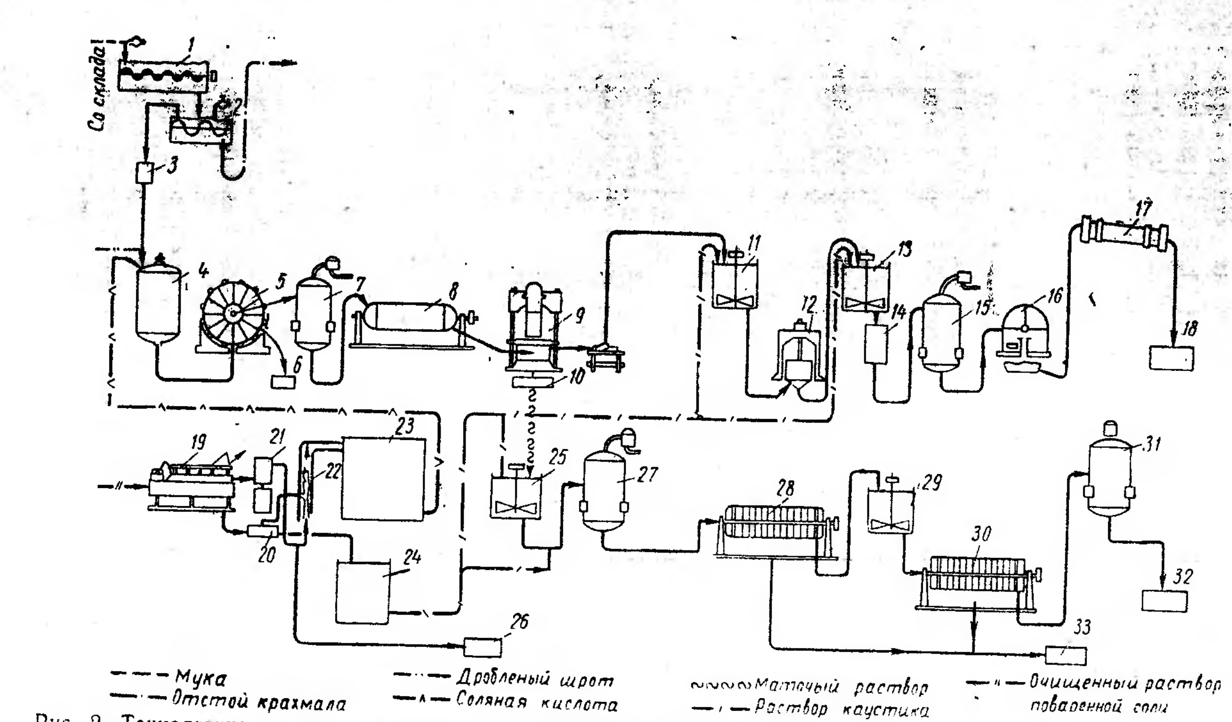



Рис. 2. Технологическая схема производства глютамата натрия из пшеничной клейковины (Япония):
1 — тестомесильный аппарат; 2 — вымывной аппарат; 3 — дозатор; 4, 11, 13, 25, 29 — реакторы; 5 — вакуум-фильтр; 6, 10, 26 — сборники; 7 — вакуум-аппарат; 8 — кристаллизатор; 9 — пресс; 12, 16 — центрифуги; 11 — контрольный фильтр; 15, 27, 31 — выпарные аппараты; 17 — сушилка; 18 — упаковочная машина; 19 — ванна; 20, 22, 23 — аппараты; 21 — сушилка; 24 — сборник для NaOH; 28, 30 — фильтрпрессы; 32 — сборник для уваренного продукта; 33 — резервуар для смеси аминокислот.

тор *11*, растворяют в воде, частично нейтрализуют и обрабатывают активированным углем. Раствор отделяют от взвешенной примеси на центрифуге и окончательно нейтрализуют в реакторе *13*. Нейтрализованный раствор пропускают через контрольный фильтр и уваривают под разрежением в выпарном аппарате. Выпавшие в осадок кристаллы глютамата отделяют от маточного раствора на центрифуге, высушивают в барабанной вращающейся сушилке и направляют в упаковочное отделение.

Маточный раствор, отделенный на прессе, нейтрализуют в реакторе *25*. Полученный слабощелочной раствор подвергают дезодорации и сгущают в выпарном аппарате *27*. Выпавшие в осадок аминокислоты отделяют на фильтрпрессе, а фильтрат перекачивают в реактор *29*, где дополнительно из раствора выделяют аминокислоты и отфильтровывают на фильтрпрессе. Осадок с обоих фильтров собирают в резервуар и направляют на переработку для получения чистых аминокислот, используемых для медицинских целей и научных исследований.

Для производства соляной кислоты и едкого натра очищенную поваренную соль подвергают электролитической обработке в ваннах с ртутным катодом.

Газообразный хлор и водород после сушилки поступают в аппарат *22*, где происходит сгорание хлора в атмосфере водорода. Газообразный хлористый водород охлаждают в аппаратах *23* и превращают в 36—40%-ную соляную кислоту. В аппарате *20* амальгаму натрия обрабатывают водой, уваривают и собирают в сборнике.

Излишки газообразного хлора и едкого натра реализуют как товарную продукцию. Таким образом, данный завод имеет целый комплекс установок, обеспечивающий рациональное использование сырья и получение недорогих вспомогательных материалов.

## Приготовление глютамата натрия

Техническая глютаминовая кислота, полученная из растительных белков, после отделения от маточного раствора и промывки водой на центрифуге может быть непосредственно использована для производства глютамата натрия. Ее размешивают в воде и вводят при подогреве 50%-ный едкий натр до pH 6,3—6,4. Темно-коричневый раствор плотностью 35°Бр обрабатывают при 80°С активированным углем, и прозрачный раствор уваривают в вакуум-аппарате до плотности 59—60°Бр. Затем раствор заливают в кристаллизатор, где для растворения мелких кристаллов глютамата натрия продукт разогре-

вают до 80°С, а затем охлаждают в течение двух суток до конечной температуры 30°С. Кристаллы глютамата натрия отделяют на центрифуге и высушивают. Доброкачественность готового продукта 96—98%.

Маточный раствор возвращают в производство (объединяя с уваренным продуктом) до тех пор, пока не наступит ухудшение кристаллизации глютамата натрия. Маточный раствор постепенно обогащается поваренной солью и пирролидонкарбоновой кислотой, что затрудняет образование правильных кристаллов соли, центрифугирование и сушку. Такой раствор, который уже нельзя возвратить в производство, содержит 40—45% глютамата натрия; его разбавляют водой, подкисляют концентрированной HCl до pH 3,1—3,2, выделяют глютаминовую кислоту и возвращают в производство. При отделении глютаминовой кислоты в маточном растворе накапливается пирролидонкарбоновая кислота. Маточный раствор целесообразно подвергнуть кислотному или щелочному гидролизу, что позволит избежать потерь глютаминовой кислоты за счет превращения ее в пирролидонкарбоновую.

### Сырье — сепарационные щелоки и паточная барда

Технологическая схема производства глютамата натрия из сепарационных щелоков и паточной барды имеет много общего со схемой приготовления этого продукта из растительных белков, хотя и существуют характерные особенности, обусловленные составом сырья.

**Характеристика сырья**. В процессе производства сахара из свеклы получают отход — мелассу, в которой собираются азотистые вещества свеклы, в том числе глютаминовая кислота. Высокое содержание в мелассе сахарозы (47%) делает невозможным прямое использование этого вида сырья для производства глютаминовой кислоты или ее производных химическими методами.

Существуют способы выделения сахара из мелассы через его нерастворимые соединения с кальцием и барием или сбраживанием сахара с помощью дрожжей. В первом случае подготовка сырья связана с увеличением выхода сахара из свеклы, во втором — с выпуском ценных продуктов: спирта и дрожжей.

Получаемые в обоих случаях отходы — сепарационный щелок и спиртовая барда — выпаривают на многокорпусных выпарках с принудительной циркуляцией от 3 до 65—75% сухих веществ. Сгущенный продукт хранят в металлических цистернах большой емкости (не менее суточной производительности завода). При этом в осадок выпадают некоторые

соли, однако, содержание золы в уваренном растворе составляет 18—21%. Калийные соли выделяют из раствора добавлением концентрированной серной кислоты до pH 3,0. Однако отделение выпавшего в осадок сульфата калия происходит с большими трудностями из-за плохой фильтрации. На выход глютаминовой кислоты это соединение влияния не оказывает.

Серьезные помехи выкристаллизовыванию глютаминовой кислоты из растворов причиняют ионы кальция. Поэтому необходимо, чтобы при хранении уваренного раствора в осадок выпало максимальное количество неорганических солей. Обычно сульфат кальция из производственных растворов быстро выпадает в осадок при подкислении соляной кислотой. Содержание кальция в исходном сырье не должно превышать 0,5%.

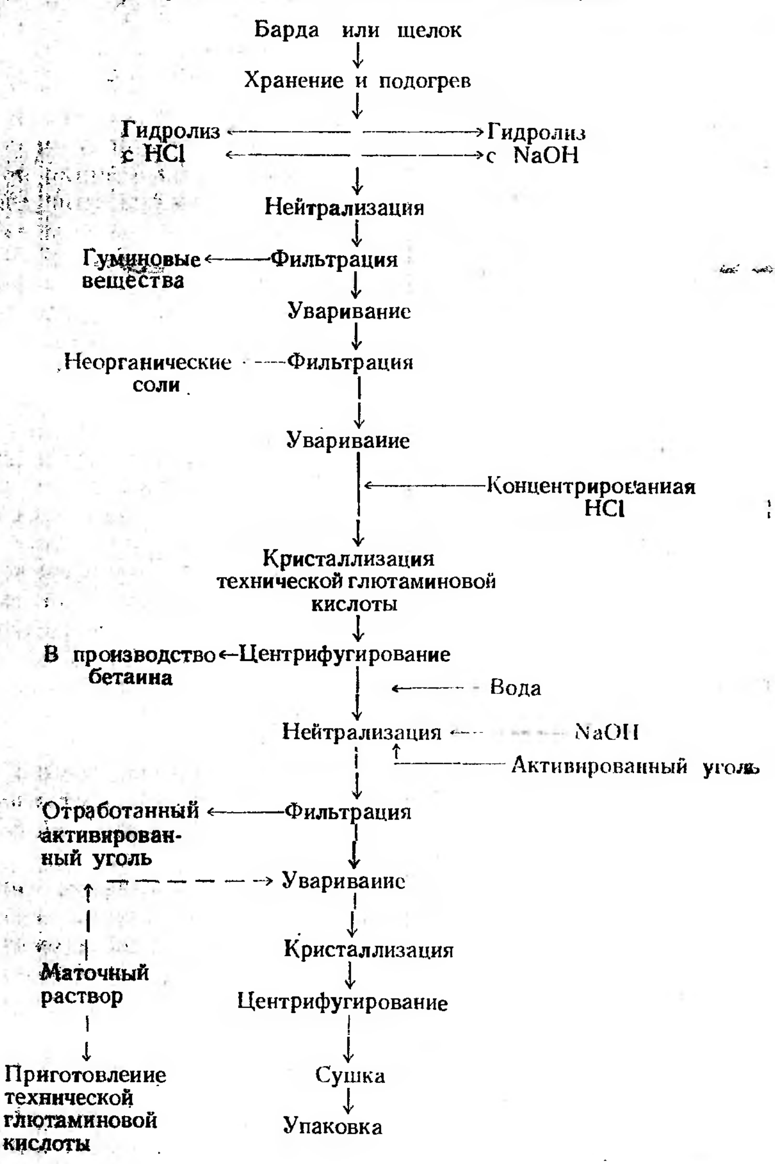
Щелок и барда могут содержать значительные количества тирозина, плохо растворимого при pH 5,66 (изоэлектрическая точка). Тирозин кристаллизуется в виде тонких иголочек и может уплотнить выпавшие в осадок соли, что существенно затруднит фильтрацию. Для избежания этого первое уваривание гидролизата следует проводить до плотности не более 60°Бр.

В зависимости от сорта свеклы, условий ее выращивания и способа обессахаривания может быть получена меласса со значительным содержанием оптически неактивной *DL*-пирролидонкарбоновой кислоты, которая при гидролизе переходит в *DL*-глютаминовую кислоту. При нейтрализации гидролизата до pH 5,4—5,8 образуется труднорастворимый *DL*-глютамат натрия, хорошо выпадающий в осадок в присутствии NaCl. Образование такого осадка при уваривании затрудняет последующую фильтрацию. Чтобы избежать этого, проводят первое уваривание растворов до плотности не более 60°Бр.

Уваренные щелок или барда после проведения инверсии не должны содержать более 3% редуцирующих сахаров. Содержание глютаминовой кислоты в них зависит от сорта свеклы и условий выращивания и может колебаться от 2 до 13%. Для производства глютамата натрия считают нерентабельным применять сырье, содержащее менее 7% глютаминовой кислоты.

Основными производственными операциями при переработке уваренных сепарационного щелока или паточной барды являются: гидролиз сырья, частичная его нейтрализация, отделение гуминовых веществ, окончательная нейтрализация, уваривание и отделение нежелательных примесей, кристаллизация и отделение сырой глютаминовой кислоты, приготовление глютамата натрия.

**Технологическая схема производства глютамата натрия из паточной барды и сепарационных щелоков химическим методом**




**Гидролиз сырья.** В отличие от белкового сырья, в сепарационном щелоке и паточной барде глютаминовая кислота или ее производные не связаны пептидными связями. Оба эти

вида сырья содержат только около 1% свободной глютаминовой кислоты, а остальная часть — пирролидонкарбоновая кислота и глютамин. Последние два соединения могут легко переходить в глютаминовую кислоту в кислотной или щелочной среде, что позволяет экономично организовать работу, проводя гидролиз одновременно обоими способами, а нейтрализацию — смешением кислотного и щелочного гидролизатов в определенном соотношении.

Уваренный щелок или барду при проведении кислотного гидролиза смешивают с необходимым количеством концентрированной соляной кислоты, обеспечивая ее содержание в гидролизате 16—18%, и кипятят в течение 8 час.

Щелочной гидролиз проводят с помощью 50%-ной NaOH. Концентрация щелочи в гидролизате должна составить 8%. Гидролиз проводят при температуре не выше 95°С в течение 3,5 час. После окончания гидролиза раствор быстро охлаждают до 30°С, что необходимо для избежания рацемизации глютаминовой кислоты.

Энзиматическим определением степени превращения глютамина и пирролидонкарбоновой кислоты в глютаминовую выявлено, что при кислотном гидролизе она составляет 98—99%, при щелочном — 100%.

При кислотном и значительно меньше при щелочном гидролизе образуются гуминовые вещества. Потери глютаминовой кислоты при этом обусловлены значительным содержанием углеводов в исходном сырье. При использовании материалов требуемого качества потери глютаминовой кислоты при гидролизе незначительны.

**Нейтрализация и отделение гуминовых веществ.** Нейтрализацию гидролизатов проводят двухступенчатым методом. Вначале, смешивая оба гидролизата (кислотный и щелочной), устанавливают pH 2,8, что соответствует изоэлектрической точке гуминовых веществ, и отфильтровывают эти вещества. Затем при работе на сепарационном щелоке доводят pH до 5,6, а при работе на спиртовой барде — до 4,5. При этой величине pH гидролизат обрабатывают активированным углем, отделяют уголь фильтрацией и затем доводят pH гидролизата с помощью щелочи до 5,6.

Чтобы исключить образование пирролидонкарбоновой кислоты, при нейтрализации поддерживают температуру ниже 35°С, но и тогда около 2—3% глютаминовой кислоты неизбежно превращается в пирролидонкарбоновую.

Гидролизаты после первой нейтрализации должны содержать не более 35% сухих веществ, после конечной — около 40%.

Отделенные на фильтре гуминовые вещества используют в сельском хозяйстве в качестве удобрения.

**Уваривание** нейтрализованного гидролизата проводят в две ступени. Сначала сгущают в выпарном аппарате под вакуумом до плотности 60—65°Бр. Из гидролизата при этом выпадают в осадок значительные количества неорганических солей ($NaCl$, $KCl$, $K_2SO_4$ и $CaSO_4$), некоторое количество гуминовых веществ и тирозина, которые отделяют от раствора. Фильтрат снова уваривают по возможности до наибольшей плотности (около 72°Бр) при вакууме 700 *мм* рт. ст. и низкой температуре кипения 40—45°С, при рН раствора около 5,4—5,8 и направляют на кристаллизацию технической глютаминовой кислоты.

Наибольшие потери (до 12—15%) глютаминовой кислоты наблюдаются при уваривании (химические превращения, приводящие к ее безвозвратным потерям).

**Кристаллизация технической глютаминовой кислоты.** Уваренный гидролизат направляют в кристаллизатор с мешалкой. С помощью концентрированной $HCl$ доводят рН до 3,1—3,2. Нейтрализация проходит с выделением тепла, поэтому, чтобы температура продукта не превышала 35°С, его все время охлаждают, а после нейтрализации температуру быстро снижают до 10—12°С.

Выпадение кристаллов глютаминовой кислоты из раствора начинается довольно быстро. Однако для полноты ее выделения необходимо не менее десяти суток. Продолжительность процесса зависит от доброкачественности гидролизата и при предварительной обработке раствора активированным углем может быть сокращена до шести суток. Без предварительной обработки гидролизата минимальное время кристаллизации технической глютаминовой кислоты возрастает до 16 суток.

После окончания кристаллизации техническую глютаминовую кислоту отделяют от маточного раствора центрифугированием; осадок промывают холодной водой и направляют на дальнейшую переработку. Содержание воды в продукте составляет 15%, поваренной соли — 2%, цвет — коричневый.

Во время кристаллизации глютаминовая кислота не подвергается химическим превращениям.

Маточный раствор содержит значительное количество бетаина, который, как и пирролидонкарбоновая кислота, препятствует кристаллизации глютаминовой кислоты и повышает ее растворимость. Этот продукт используют для производства бетаина или высушивают вместе с жомом.

Техническую глютаминовую кислоту можно использовать для приготовления глютамата натрия доброкачественностью 96%.

## Сырье — свекловичная меласса

Большое распространение для очистки сахарных и глюкозно-паточных растворов получают ионообменные смолы.

В настоящее время созданы промышленные линии по производству глютамата натрия с применением ионитов для выделения глютаминовой кислоты из гидролизатов белков растительного и животного происхождения.

Способ выделения глютаминовой кислоты из сиропов свеклосахарного производства с помощью ионитов изложен в чехословацком патенте. Получение глютамата натрия с выделением глютаминовой кислоты из разбавленной мелассы с помощью ионообменных смол запатентовано в Канаде и Франции. На схемы производства глютамата натрия и бетаина из обессахаренной мелассы с применением ионитов выдан ряд патентов в США. В Италии в промышленных масштабах освоено производство глютамата натрия из мелассы с улавливанием ее из растворов на ионообменных смолах.

В литературе отсутствуют указания на промышленный опыт извлечения глютаминовой кислоты из гидролизатов растительных белков с помощью ионитов. Однако исследования в этом направлении ведутся в довольно широких масштабах.

Австрийскими исследователями применены иониты американского производства для выделения глютаминовой кислоты из гидролизатов пшеничной клейковины.

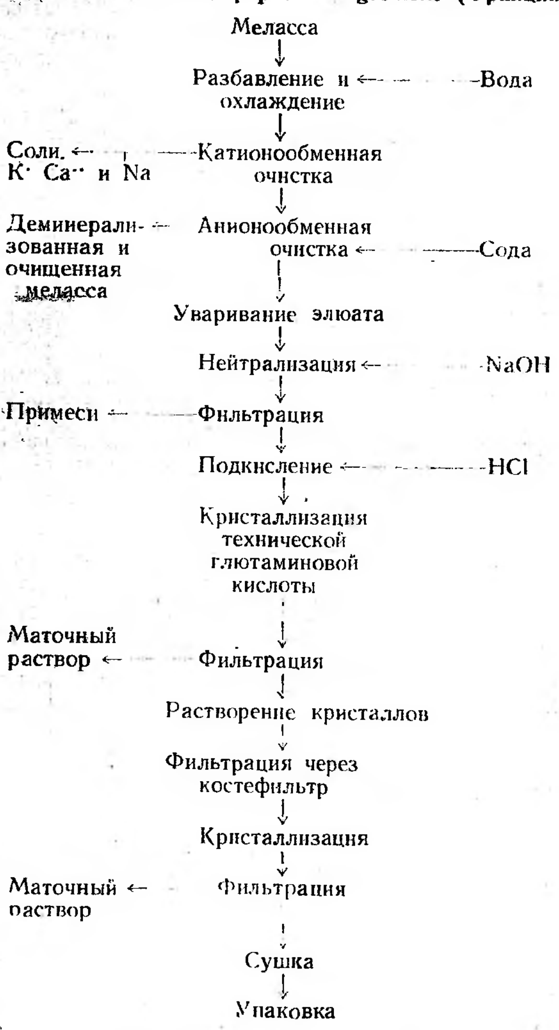
Изучение возможности использования ионообменных смол для организации промышленного выделения глютаминовой кислоты из гидролизатов пшеничной клейковины проведено венгерскими специалистами.

Разработка технологии получения глютаминовой кислоты из спиртовой барды заводов, перерабатывающих мелассу, проведена также многими советскими исследователями.

Технологическая схема производства глютаминовой кислоты из мелассы с применением ионитов, разработанная французской фирмой Degremont, предусматривает проведение сначала деминерализации исходного сырья с помощью катионита, а затем обработку его на анионите.

По этой схеме мелассу разбавляют в резервуаре примерно в 7 раз и после охлаждения направляют на катионит для отделения минеральных примесей (ионов калия, натрия) и бетаина. Деминерализованную мелассу обрабатывают на анионите, где наряду с другими веществами смолой удерживаются глютаминовая и пирролидонкарбоновая кислоты.

**Технологическая схема фирмы Degremont (Франция)**




Очищенную на ионитах мелассу доброкачественностью 92% направляют на сахарный завод для дополнительного извлечения из нее сахара.

После завершения определенного цикла колонки с катионитом и анионитом выключают, а для обработки растворов включают свежеотрегенерированные ионитные колонки.

Отработанные катионит и анионит подвергают регенерации, при этом первый обрабатывают раствором серной кис-

лоты, второй — раствором соды. После регенерации колонки промывают деминерализованной водой. Промытые иониты снова по графику включают в работу.

Элюаты, полученные после регенерации катионита, можно использовать для производства бетаина. Элюаты, полученные при регенерации анионита, содержат глютаминовую кислоту. Их направляют для уваривания в трехкорпусную выпарку, где пирролидонкарбоновая кислота переходит в глютаминовую. Уваренный элюат обрабатывают раствором едкого натра, повышая pH до 5—6, и выпавший из раствора осадок отфильтровывают на фильтрпрессах. Фильтрат с помощью концентрированной соляной кислоты подкисляют до pH 3,2 и из него выкристаллизовывают техническую глютаминовую кислоту, которую отделяют от маточного раствора фильтрацией, а затем перекристаллизовывают, проводя дополнительную очистку раствора костяным углем. После фильтрации из очищенного раствора выкристаллизовывают глютаминовую кислоту. Кристаллы ее отделяют на центрифугах, высушивают и упаковывают.

При работе по этой схеме комплексно используются ценные вещества мелассы; расход химических реагентов относительно низок, степень интенсификации производственного процесса высокая.

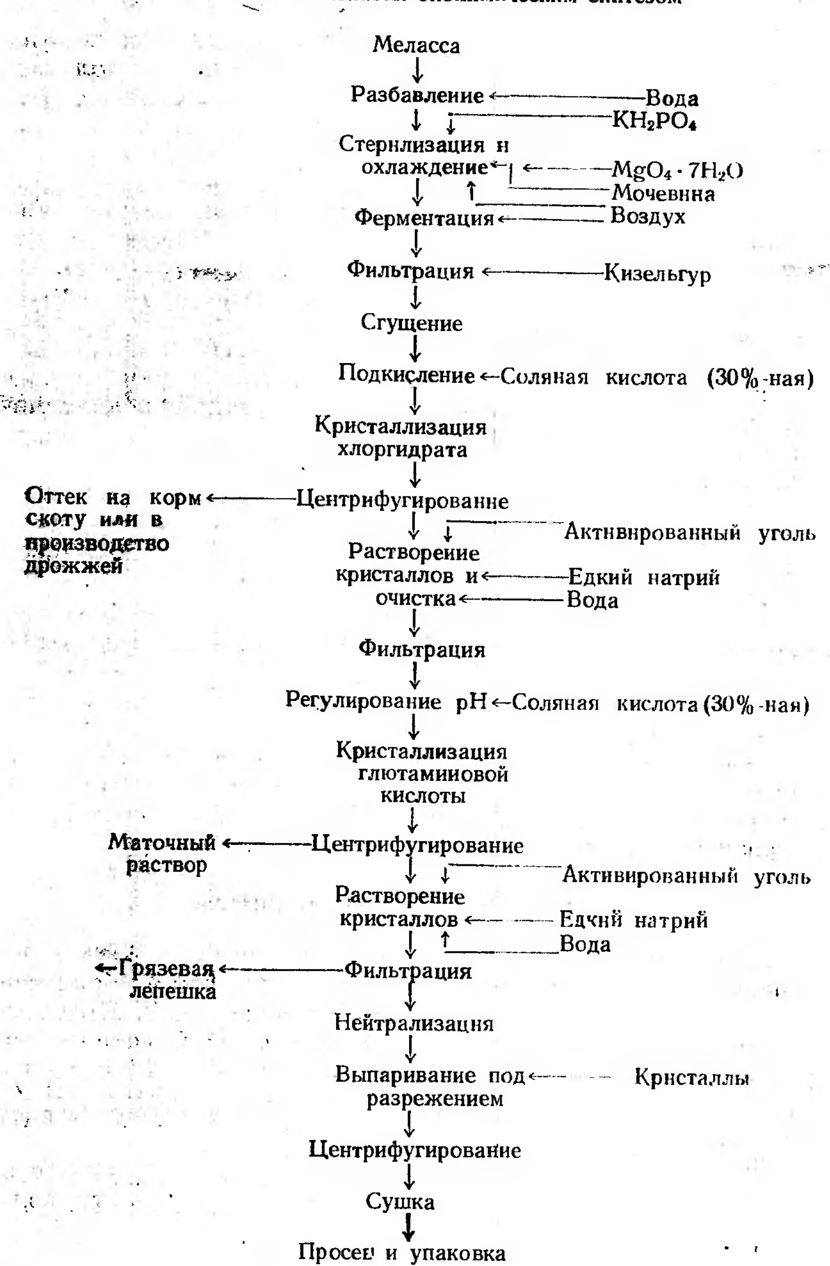
К недостаткам схем, базирующихся на использовании ионитов для выделения глютаминовой кислоты, следует отнести то, что в связи с сильной степенью загрязнения гидролизатов для обработки их требуются значительные количества ионитов и снижается срок эффективной работы. Применению ионитов в производстве глютаминовой кислоты и глютамата натрия должна предшествовать тщательная их проверка, так как в процессе эксплуатации возможно разрушение смол и загрязнение конечного продукта.

### Методы биохимического синтеза

*L*-глютаминовая кислота может быть синтезирована с помощью микроорганизмов на средах, содержащих сбраживаемые углеводы. Такого типа технологические схемы были разработаны вначале в Японии, а затем в США. Селекционированы специальные штаммы микроорганизмов, обеспечивающие высокий выход глютаминовой кислоты, разработаны методы контроля процесса ферментации, способы очистки растворов и выделения глютаминовой кислоты.

В США три крупные фирмы организовали производство глютамата натрия методом биохимического синтеза гидролизатов крахмала, содержащих глюкозу.

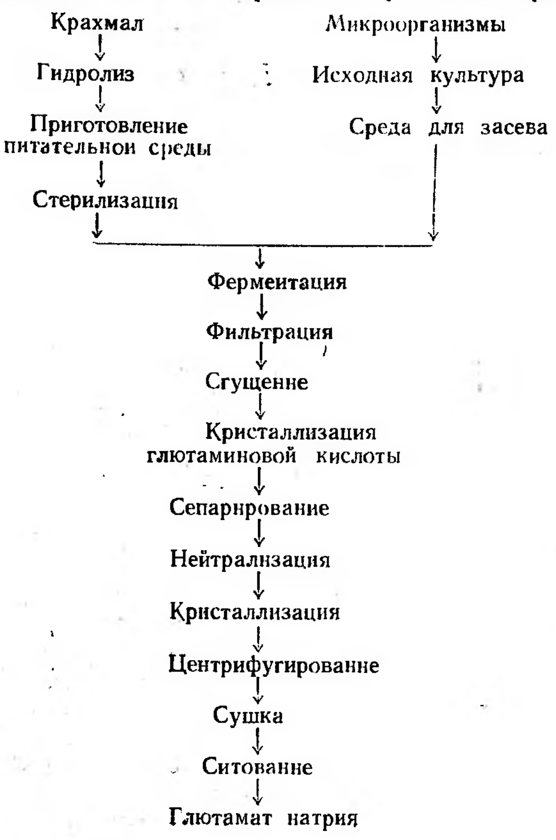
**Технологическая схема производства глютаминовой кислоты из свекловичной мелассы биохимическим синтезом**



Биосинтез глютаминовой кислоты может быть успешно осуществлен путем биохимического окисления глюкозы специальными микроорганизмами. Сначала получают *L*-кетоглутаровую кислоту, которую путем восстановительного аминирования превращают в глютаминовую (см. схему стр. 38).

По этой схеме мелассу разбавляют водой до содержания сахара около 5%, раствор подвергают стерилизации, охлаждают и добавляют соли фосфорной кислоты, магния и мочевину. Готовый раствор подвергают ферментации с применением микроорганизмов, синтезирующих глютаминовую кислоту. Брожение проводят в аэробных условиях в течение 60 час. Во время ферментации в растворе накапливается глютаминовая кислота. После завершения ферментации раствор отфильтровывают с использованием фильтрующих порошков, уваривают и выделяют из него глютаминовую кислоту

**Технологическая схема производства глютаминовой кислоты методом биохимического синтеза на средах с гидролизатами крахмала**



обычным способом. Техническую глютаминовую кислоту используют для производства глютамата натрия. Продолжительность процесса составляет девять суток, выход глютаминовой кислоты — 12% к весу мелассы.

По схеме (см. стр. 39) крахмал подвергают гидролизу, накапливая в растворе глюкозу, затем добавляют с избытком соль аммония или другой азотсодержащий материал, стерилизуют и вводят в раствор микроорганизмы. Ферментацию ведут в аэробных условиях до накопления в среде максимального количества глютаминовой кислоты.

Раствор, содержащий глютаминовую кислоту, отфильтровывают, уваривают, подкисляют соляной кислотой до pH 3,1—3,2 и выкристаллизовывают глютаминовую кислоту для производства глютамата натрия обычным способом.

В последнее время в США и Японии, благодаря избытку и низкой стоимости углеводного сырья, получила широкое распространение промышленность биохимического синтеза глютаминовой кислоты.

## Методы химического синтеза

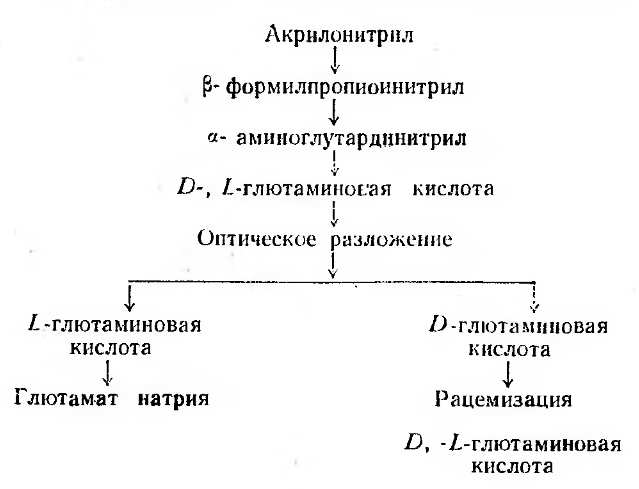
Синтетическая глютаминовая кислота может быть приготовлена различными методами. Однако во всех случаях конечный продукт получают в виде рацемата, т. е. в *D*-, *L*-форме.

Разделение рацемата на отдельные формы очень затруднено, и поэтому синтетический метод производства глютаминовой кислоты и ее натриевой соли до последнего времени не получил распространения. В Японии разработан рациональный метод разделения *D*-, *L*-глютаминовой кислоты на оптические антиподы с выделением *L*-глютаминовой кислоты в чистом виде. Установлено, что при добавлении к насыщенному при 30°C раствору *D*-, *L*-глютаминовой кислоты, содержащему HCl или NaOH (концентрация не выше 0,1 н.), моногидрата рацемической смеси аминокислоты и оптически активной формы глютаминовой кислоты происходит расщепление моногидрата на оптические изомеры. При этом один из изомеров выпадает в осадок в кристаллическом виде, а антипод остается в растворе. Степень расщепления рацемата зависит от времени и скорости перемешивания, а также от размера и количества кристаллов моногидрата *D*-, *L*-глютаминовой кислоты.

Рацемическая смесь аминокислот, полученная по данной схеме и способу, разработанному японскими специалистами, подвергается непрерывному разложению на *L*- и *D*-формы. При этом нежелательная *D*-глютаминовая кислота после ра-

цемизации с образованием *D*-, *L*-формы без потерь возвращается в основной производственный цикл, что обеспечивает возможность выделения *L*-глютаминовой кислоты.

**Принципиальная схема производства глютамата натрия синтетическим методом с использованием в качестве исходного материала акрилонитрила**




## ЭФФЕКТИВНОСТЬ РАБОТЫ ЗАВОДОВ ПО РАЗЛИЧНЫМ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМ СХЕМАМ

Сопоставление технико-экономической эффективности производства глютамата натрия по разным технологическим схемам может быть произведено только ориентировочно, так как отсутствуют исчерпывающие производственные показатели работы заводов по тем или другим схемам.

Рентабельность работы предприятий в значительной мере определяется стоимостью исходного сырья, которая неодинакова в различных странах, а также комбинированием производства глютамата натрия с выпуском других ценных продуктов: аминокислот, пищевых соусов, кормовых добавок, бетаина и др.

Об эффективности ведения процесса по разным схемам можно судить также по затратам химических реагентов, пара, воды и электроэнергии, некоторых вспомогательных материалов и рабочей силы на единицу продукции.

В таблице приведены данные о затратах на выработку 1 *т* глютамата натрия по трем схемам производства:

из сепарационных щелоков или паточной барды химическим методом (фирмы Diamalt, ФРГ);

из свекловичной мелассы с применением ионитов (фирма Degremont, Франция);

из свекловичной мелассы биохимическим методом (фирма Kyowa Hatsuko, Япония).

| | Способ производства | | |
|---|---|---|---|
| | химический | ионитный | биохимический |
| Расход: | | | |
| соляной кислоты (32%), *т* | 6,5 | 6,0 | 2,7 |
| едкого натрия (50%), *т* | 1,6 | 2,0 | 0,85 |
| соды углекислой, *т* | 0,75 | — | — |
| окиси кальция, *т* | 1,0 | — | — |
| ионообменных смол, (аниониты), *л* | — | 35,6 | — |
| пара, *т* | 50,0 | 16,2 | 56,0 |
| воды, $м^3$ | 450,0 | 230,0 | 350,0 |
| электроэнергии, *квт·ч* | 2800,0 | 200,0 | 600,0 |
| активированного угля, *т* | 0,1 | — | 0,1 |
| мочевины, солей фосфора, магния, *т* | — | — | 0,467 |
| Затраты труда, *чел-час* | 100,0 | 50,0 | 100,0 |

Подсчет требуемых капитальных вложений на производство глютамата натрия по разным схемам показал, что наибольших капитальных затрат требует организация выработки этого продукта по схеме биохимического синтеза, наименьших — по схеме с выделением глютаминовой кислоты из мелассы с помощью ионитов.

Капитальные затраты быстрее окупаются, если наряду с приготовлением глютаминовой кислоты или ее производных организуется выпуск побочных продуктов.

## ЛИТЕРАТУРА


В. Л. Кретович. Биохимия автотрофной ассимиляции азота у растений. Известия АН СССР. Серия биологическая, 1962, № 5.

В. Л. Кретович и др. «Влияние гидроксиламина на рост пшеницы». Физиология растений, 1960, № 7.

А. И. Скирстымонский. Производство глютамата натрия. Гостехиздат. УССР, 1962.

В. М. Кац, Л. К. Иванова. Определение содержания глютаминовой кислоты в мелассе. М., ЦИНТИПищепром, 1963.

М. И. Барабанов, М. М. Литвак. Труды Киевского технологического института пищевой промышленности. Киев, 1962, вып. 25.

St. Böttger, W. Steinmetzen, Z. für die Zuckerindustrie, 1960, 10, № 6.

J. Voss, J. Haidasch, Zucker-Beihefte, 1959, 4.

А. Л. Малченко, А. З. Яковенко. Журнал Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева, 1960, т. V, № 4.
Труды конференции, посвященной 40-летию научных исследований в области белка и применения аминокислот в советской медицине. Издание Московского областного отдела Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева, 1958.
Каталог компании Ajinomoto, Япония, 1963 г.
«Общественное питание», № 2, М., Госторгиздат, 1959.
Cereal Science To-day, 1958, v. III, № 9.
А. И. Жушман. Труды ЦНИИКрахмало-паточной пром-сти, вып. 5, М. Пищепромиздат, 1963.
А. И. Жушман, Научно-технический сборник «Пищевая промышленность (сахарная и крахмало-паточная)» М., ЦИНТИПищепром, 1960, № 1(2).
W. Kempf, Die Stärke, 1964, 16, № 1.
Die Stärke. 1958, № 7.
Food Ingineering, 1962, № 2.
А. И. Жушман. «Сахарная промышленность», 1960, № 6
А. И. Жушман, Т. Е. Дорофеева. Сборник «Пищевая промышленность (сахарная и крахмало-паточная)», М., ЦИНТИПищепром, 1963, № 3.
J. Van Julsingha. Патент США № 2785180, 12.03.57.
V. Prey, L. Maier, Die Stärke, 1960, № 2.
Е. К. Мадьяр, А. Хершицкий, Ю. М. Шимони. Die Stärke, 1963, № 1.
Г. Б. Аймухамедова (и др.). «Сахарная промышленность», 1962, № 3.
Акаси Такэкадзу, J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Soc., 1963, 83, № 4, стр. 417—421, А 27—28 (РЖХИМ, 1963, 81—219).
Акаси Такэкадзу, J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Soc., 1962, 83, № 4, 421—425, А28 (РЖХИМ, 1963, 8Г220).
Е. А. Могильный, А. Г. Шапиро. Сепарация сахара из мелассы, Пищепромиздат, 1959.

---

## СОДЕРЖАНИЕ



Ответственные за выпуск: *Г. А. Артюшина, Е. П. Дмитриева*
Литературный редактор *С. Урядко*
Технический редактор *Е. С. Манвелова* Корректор *Н. В. Самарина*
Адрес ЦИНТИПищепрома: Москва, Г-69, ул. Воровского, 22

Сдано в набор 9/XII-64 г. Подписано к печати 9/I-65 г. Л109027
Формат 60×90$^{1}/_{16}$ Объем п. л. 2,75 Уч.-изд. л. 2,45
Тираж 1300 экз. Цена 17 коп. Изд. № 13 Зак. 7010

Малоярославецкая городская типография
Калужского областного управления по печати